

so gering, daß Linusinsäure nicht identifiziert werden konnte. Die wasserunlöslichen Säuren konnten durch abwechselndes sehr langwieriges Extrahieren oder Digerieren mit siedendem Wasser oder Äther in eine Substanz mit dem Schmelzpunkt 131–132° (ätherlöslich) und in eine solche mit dem Schmelzpunkt 155–156° (ätherunlöslich, in siedendem Wasser löslich) getrennt werden. Beide Produkte wurden im Vakuum bei 100° über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert:

Ätherlösliche Substanz (Schmelzpunkt 131–132°)

0,1316 g Substanz, 0,3294 g CO₂, 0,1367 g H₂O

C₁₈H₃₆O₄ ber. C = 68,29%, H = 11,47%

gef. C = 68,26%, H = 11,62%

Titration: 0,1311 g Subst., 7,9 ccm etwa 1/20 n KOH

(log. Faktor = 0,46801)

C₁₈H₃₆O₄ ber. Säurezahl = 177,4

gef. Säurezahl = 177,0.

Ätherunlösliche Substanz (Schmelzpunkt 155–156°)

0,1197 g Substanz, 0,2714 g CO₂, 0,1133 g H₂O

C₁₈H₃₆O₆ ber. C = 62,02%, H = 10,42%

gef. C = 61,76%, H = 10,59%

Titration: 0,1110 g Subst., 6,0 ccm etwa 1/20 n KOH

(log. Faktor = 0,46801)

C₁₈H₃₆O₆ ber. Säurezahl = 161,1

gef. Säurezahl = 158,8.

Die Oxydationsprodukte der Tallölfettsäuren sind also eine reine Dioxystearinsäure und eine Tetraoxystearinsäure (Sativinsäure), die nicht ganz rein, sondern, wenn man die geringen Mengen durch Bromierung gefundener Linolensäure berücksichtigt, durch Hexaoxystearinsäure (Linusinsäure) verunreinigt ist. Da man nicht weiß, wie sich die durch Erhitzung der Alkaliseifen erhaltenen Polymerisationsprodukte der Linol- und der Linolensäure bei der Oxydation verhalten, ist ein Rückschluß von den Mengenverhältnissen der Oxydationsprodukte auf die Mengen der ursprünglich vorhanden gewesenen Öl-, Linol- und Linolensäure unmöglich. Es sei nur mitgeteilt, daß die Tetraoxystearinsäure bei weitem den Hauptbestandteil der Oxydationsprodukte bildete; daraus geht hervor, daß jedenfalls die Ölsäure an Menge hinter den stärker ungesättigten Fettsäuren des Tallöls zurückbleibt.

Zusammenfassung der Ergebnisse. Ein von der Firma Stora Kopparberg Bergslags A.-B., Stockholm, hergestelltes Tallöl wurde in seine Bestandteile, und zwar in petrolätherunlösliche Substanz (2,2%), Unverseifbares (12,4%), Harzsäuren (30,4%) und „Fettsäuren“ (54,9%) zerlegt.

Die petrolätherunlösliche Substanz verleiht dem Tallöl seine dunkle Farbe; sie kann durch Auflösen des Öls in Petroläther, Dekahydronaphthalin, Hexahydrotoluol oder Hexahydroxylol entfernt werden.

Das Unverseifbare besteht zum Teil aus einem Phytosterin (C₂₂H₃₈O). Der Rest sind Kohlenwasserstoffe, die eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Harzöl aufweisen. Das Phytosterin konnte durch aufeinanderfolgende Anwendung zweier verschiedener Methoden zur Isolierung des Unverseifbaren von den Kohlenwasserstoffen getrennt erhalten werden, indem diese zuerst mit Petroläther der wässerig-alkoholischen Seifenlösung des Tallöls entzogen wurden, während das Phytosterin im weiteren Verlauf der Untersuchung mit Äther aus der wässrigen Lösung der fettsauren Seifen ausgeschüttelt wurde.

Die Harzsäuren, die zwecks weiterer Untersuchung nach einer Schwefelsäure-Veresterungsmethode aus dem Tallöl abgeschieden wurden (die Twitchell-Methode ist unbrauchbar, da die lange Einwirkung der Salzsäure die Harzsäuren angreift), sind Abietinsäuren (C₂₀H₃₀O₂). Pinabietinsäure kann nur aus dem Destillat

des Tallöls erhalten werden, nicht aus dem Roh tallöl selbst.

Die Abweichungen von dem Verhalten gewöhnlicher Fettsäuren, die die Fettsäuren des Tallöls bei der Jodzahlbestimmung aufweisen, und die zur Vermutung der Anwesenheit von cyclischen Verbindungen in den veresterbaren Fettsäuren geführt hatten, sind auf Polymerisationserscheinungen zurückzuführen, die durch den Natronzellstoffprozeß selbst hervorgerufen sind. Dieser entspricht in seiner Wirkung auf die stark ungesättigten Fettsäuren des Holzharzes den in der Technik üblichen Verfahren zur Umwandlung stark ungesättigter Fettsäuren in sogenannten „ölsäureartige“ Verbindungen durch Erhitzen ihrer Alkaliseifen unter Druck auf hohe Temperaturen; die dabei stattfindende Reaktion ist eine Polymerisation. Die so aus gewöhnlichen Fettsäuren hergestellten Produkte zeigen dieselben Abweichungen vom normalen Verhalten wie die Tallölfettsäuren. Durch katalytische Hydrierung konnte gezeigt werden, daß die Fettsäuren des Tallöls aus Fettsäuren im gewöhnlichen Sinne des Wortes bestehen, die, abgesehen von der nachgewiesenen Polymerisation, in ihrer wesentlichen Menge eine Kette von 18 Kohlenstoffatomen im Molekül besitzen. Während gesättigte Fettsäuren nicht gefunden wurden, konnten Ölsäure, Linolensäure und Linolensäure durch Bromadditionsprodukte, bzw. Oxydationsprodukte identifiziert werden.

Die hier veröffentlichte Arbeit ist auf eine Anregung von Prof. Dr. Schrauth hin durchgeführt worden. Ich möchte daher die Gelegenheit benutzen, ihm auch an dieser Stelle für seine freundliche Unterstützung sowie seine wertvollen Ratschläge meinen besten Dank auszusprechen.

[A. 220.]

Entfernung der Druckerschwärze von Altpapier.

Von Dr. K. STEPHAN, Charlottenburg.

(Eingeg. 21. Nov. 1925.)

In vorliegender Zeitschrift veröffentlichten Berl und Pfannmüller*) unter dieser Überschrift einen Aufsatz, in dem sie angeben, jenes alte Problem gelöst zu haben. Da ich mich seit Jahren mit ähnlichen Fragen beschäftigte¹⁾ und mir das Berl-Pfannmüllersche Verfahren entgegeng gehalten wurde, sah ich mich veranlaßt, es nachzuarbeiten.

Altzeitungspapier (mit Rußfarbe bedruckt) soll mit der 20–40fachen Menge 1/10 n-Natronlauge mehrere Stunden gekocht, und nach dem Erkalten die Masse mit Tetralin (Menge nicht angegeben), extrahiert werden, wobei nicht nur der Farbfirnis der Druckerschwärze gelöst, sondern auch der Ruß in Form einer feinen Suspension in dem Tetralin enthalten sein und mit diesem von dem wässrigen Papierbrei abgeschlemmt werden soll. Das aus dem extrahierten Papierbrei hergestellte Papier soll einem frischen unbedruckten Zeitungspapier in bezug auf die Farbe vollkommen gleichen.

Da ich annahm, daß es sich bei dem Berl-Pfannmüllerschen Verfahren nur um ein laboratoriumsmäßig ausgeprobtes handelt, habe ich ein gleiches getan und mit laboratoriumsmäßigen Mengen gearbeitet, was dem endlichen Reinigungseffekt keinen Abbruch tun kann, sondern eher für ihn vorteilhaft ist, da eine kleine Menge von Papierbrei sehr viel besser durchgearbeitet und extrahiert werden kann als eine größere.

50 g bedrucktes Zeitungspapier (Berliner Lokalanzeiger) wurden in Form kleiner Schnitzel mit 1000 ccm 1/10 n-Natronlauge drei Stunden gekocht, wobei ein ziemlich dicker Brei entstand, und die Masse gelblich-grau und unansehnlich wurde. Nach dem Erkalten wurde mit 200 g Tetralin extrahiert. Hierzu mußte sehr gut geschüttelt bzw. gerührt werden, um das Tetralin in der dicken Papiermasse auch nur einigermaßen gut zu verteilen. Nach dem Absetzen war das Tetralin grau-schwarz

*) Vgl. Z. ang. Ch. 38, 887 [1925].

¹⁾ D. R. P. 415 535; „Zeitungsverlag“ 1925, Nr. 44, S. 2927.

gefärbt und enthielt augenscheinlich feine Suspensionen von Ruß. Das grau-schwarze Tetralin wurde sorgfältig abgehoben und ergab 125 g. Es wurde durch ein gewogenes Filter filtriert, um die erhaltene Rußmenge bestimmen zu können, und die Ausschüttelung des Papierbreies noch ein zweites Mal mit 100 g des filtrierten Tetralins ausgeführt. Danach wurde das abgezogene Tetralin wieder vom Ruß durch Filtration befreit. Es wurden nur 0,046 g Ruß gefunden. Bekanntlich braucht man zum Bedrucken von 100 kg Zeitungspapier etwa 3 kg Druckerschwärze, welche ihrerseits etwa 12% Ruß enthält. Die angewandten 50 g bedruckten Papiers müssen also etwa 1,5 g Druckerschwärze enthalten, oder 0,18 g Ruß. Gefunden wurden aber nur 0,046 g Ruß. Durch die Tetralinbehandlung wurden also nur 25,5% des vorhandenen Rußes entfernt. Dementsprechend war auch die nach dem Abschleudern des Tetralins und des Wassers aus dem Papierbrei gewonnene Papierfarbe immer noch grau und unterschied sich in der Farbe kaum von einer Folie, die zum Vergleich aus bedrucktem nicht extrahiertem Zeitungspapier hergestellt worden war; von einem wirklichen Reinigungseffekt kann also unmöglich gesprochen werden. Zum mindesten ist er verschwindend gering. Auf einen Umstand sei noch besonders hingewiesen. Verfährt man wie Berl und Pfannmüller angeben und schleudert man Wasser und Tetralin von dem Papierbrei ab, so bleibt immer noch etwas Tetralin in demselben hängen, so daß er stark danach riecht. Einen derartigen Brei darf man aber wegen der dabei entstehenden Geruchsbelästigung nicht über die Papiermaschine gehen lassen. Es wird also wohl nichts anderes übrig bleiben, als den Papierbrei auszudampfen, um ihn einigermaßen geruchlos zu machen, und gleichzeitig die Reste von Tetralin, was bei der breiigen Konsistenz der Masse langsam geht, und viel Dampf kostet, wieder zu gewinnen. Zur Rektifikation von 100 Gewichtsteilen Tetralin werden 450 g Dampf gebraucht. Der Preis von 1000 kg Dampf beträgt etwa M 4,—.

Was nun die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens anbelangt, so muß auch diese unter Zugrundelegung der Berl-Pfannmüllerschen Zahlen als nicht vorhanden angesehen werden. Zurzeit kostet Natronlauge, techn. 33% ig M 20,—, Tetralin M 34,— für 100 kg und Altzeitungspapier im Großhandel M 8,— die 100 kg. Es müßten also gebraucht werden für 100 kg Altpapier:

100 kg Altpapier	M 8,—
2000 kg $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge	„ 4,80
20 kg Tetralinverlust	„ 6,80
Dampf zum Erhitzen des Papierbreies	„ 2,—
Dampf zur Destillation von 380 kg Tetralin	„ 6,84
Dampf zum Ausblasen des Papierbreies	„ —
Arbeit, Apparatur, allg. Unkosten usw.	„ —
	M 28,44

Es wurde gerechnet, daß von den angewandten 400 kg Tetralin 380 kg wiedergewonnen werden, also ein Verlust von nur 5% oder 20 kg entsteht. Wahrscheinlich ist dieser Verlust aber sehr viel höher, da man mit 400 kg Tetralin sicher nicht auskommt. Der Dampf zum Ausblasen des Papierbreies wurde nicht gerechnet, da es von Berl und Pfannmüller nicht vorgesehen ist, ebenso wurde für Arbeit nichts eingesetzt, sonst würde die Rechnung noch ungünstiger ausfallen.

Der Gesamtaufwand an Material und Dampf beträgt ganz gering gerechnet M 28,44 für 100 kg Papier. Nun kostet aber das Gemisch aus Holzschliff und Cellulose, wie es für Zeitungen benutzt wird, nur M 19,98:

15 kg Cellulose zu M 31,25	4,68
85 kg Holzschliff zu M 18,00	15,30
100 kg Stoffmasse	M 19,98

Das Berl und Pfannmüllersche Verfahren bedeutet also auch keine Verbilligung der Papiererzeugung, sondern eher eine Verteuerung um M 8,46. Niemand wird aber Altpapier anwenden, wenn er mit frischer Cellulose und frischem Holzschliff billiger und besser arbeiten kann.

Dem Berl und Pfannmüllerschen Verfahren steht nun das Verfahren des Verfassers gegenüber²⁾, das bereits mit größeren Mengen (4700 kg) betriebsmäßig ausprobiert wurde. Es beruht auf ganz anderer Grundlage.

²⁾ „Zeitungsverlag“ 1925, Nr. 44, S. 2927.

Da es praktisch unmöglich ist, den Ruß aus dem Papierbrei zu entfernen, wird eine leicht reduzierbare Druckfarbe angewandt, welche aus Brauneisen und organischen Farben besteht, die durch schweflige Säure entfärbt werden kann. Die Farbe ist nicht teurer als die alte Rußfarbe. Werden nun Zeitungen mit dieser Farbe bedruckt, so können sie im Holländer durch Einleiten von wenig schwefliger Säure in ganz kurzer Zeit gebleicht und auf frisches Papier verarbeitet werden. Irgendwelche technische Schwierigkeiten oder Umstellungen kommen nicht in Betracht. Derartig entfärbtes Papier ist bereits anstandslos im Zeitungsgewerbe verdruckt worden. [A. 225.]

Studien über binäre Flüssigkeitsgemische.

Von G. WEISSENBERGER, F. SCHUSTER und O. ZACK.

Aus dem zweiten chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingeg. 21. Nov. 1925.)

Wir haben in einer Anzahl vorhergehender Arbeiten¹⁾ gezeigt, daß bestimmte binäre Gemische Molekülverbindungen enthalten, deren Gegenwart sich aus den Dampfdruckverhältnissen, aus der Mischungswärme und aus anderen Eigenschaften ableiten läßt. Wir haben auch die Wege angegeben, auf denen man zur Berechnung eines Maßes für die Stärke des Restkräftfeldes gelangt, das die organischen Stoffe in solchen Verbindungen betätigen.

Im folgenden seien nun einige Systeme mit Phenol und mit Tetrahydronaphthalin der Untersuchung unterworfen. Die Arbeitstemperatur betrug 20°, die von uns ausgebildete und beschriebene Arbeitsmethode blieb unverändert erhalten. In den Tabellen bedeutet c die molare Konzentration, bezogen auf den schwerflüchtigen Bestandteil des Gemisches, p' ist der nach Raoult-van't Hoff berechnete Dampfdruck, p der gefundene Partialdruck der flüchtigen Komponente, und Δ die Differenz zwischen beiden.

Als Gegenkomponente zum Phenol oder zum Tetrahydronaphthalin wählten wir chlorierte Kohlenwasserstoffe und Essigsäureester. Frühere Untersuchungen haben uns gezeigt, daß Verbindungen, welche die Gruppe CCl_3 enthalten, eine besondere Verwandtschaft zu aromatischen Kohlenwasserstoffen besitzen. Wir wählten nun solche Chlorkohlenwasserstoffe aus, die nicht die Gruppe CCl_3 enthalten, jedoch eine verwandte Konstitution zeigen, um zu prüfen, wie sich dann die binären Systeme verhalten. Gegenüber Estern zeigen aromatische Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe enthalten, eine gewisse Affinität. Wir haben daher auch Systeme mit Essigsäureestern der Untersuchung unterworfen.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Resultate unserer Messungen an den binären Systemen mit Phenol.

Tabelle 1.

Phenol-Trichloräthylen				Phenol-Dichloräthylen			
c	p'	p	Δ	c	p'	p	Δ
0,5	18,6	37,1	+ 18,5	0,5	68,0	136,0	+ 68,0
1,0	28,0	44,2	+ 16,2	1,0	103,0	170,0	+ 67,0
2,0	37,3	50,1	+ 12,8	2,0	136,6	202,6	+ 66,0
3,0	42,0	52,9	+ 10,9	3,0	153,7	(220,2)	(+ 66,5)
4,0	44,8	53,5	+ 8,7	4,0	164,0	(234,2)	(+ 70,2)

Tabelle 3.

Phenol-Äthylenchlorid				Phenol-Äthylidenchlorid			
c	p'	p	Δ	c	p'	p	Δ
0,5	20,7	33,7	+ 13,0	0,5	91,8	134,2	+ 42,4
1,0	31,5	42,5	+ 11,0	1,0	110,2	151,0	+ 40,8
2,0	41,9	52,0	+ 10,1	2,0	122,4	157,7	+ 35,3
3,0	47,2	56,0	+ 8,8	3,0	137,3	163,0	+ 25,7
4,0	50,3	57,8	+ 7,5	4,0	146,8	167,6	+ 20,8

Tabelle 4.

¹⁾ Sitzungsber. d. W. Akad. [2] 133, 187, 281, 413, 425, 437, 449 [1924]; 1, 47, 57 [1925]; u. ff.